

Гласник на хемичариите и технологиите на Македонија 3, 33—39 (1976)

547.461.4:546.815: [541.138:543.253]

ГХТМ-18

Original Scientific Paper

ПОЛАРОГРАФСКА СТУДИЈА НА ЕЛЕКТРОДНИТЕ ПРОЦЕСИ КАЈ СИСТЕМИ ОД ОЛОВЕН ЈОН И МОНОХЛОРКИЛИБАРНА КИСЕЛИНА

К. Стојанова и Б. Тоџовски

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје

Примено на 28 септември 1977

Испитани се електродните процеси на живината електрода што капе и установено е дека испитуваните системи се поларографски реверзибилни, т.е. односот $\Delta E/\Delta \log [(i_d - i)/i]$ изнесува околу 0,030 V, со што е задоволен еден од најважните услови за примена на поларографските методи, особено методата на De Ford и Hume за определување на константите на стабилност.

Испитувањата на комплексите на оловниот јон со супституирани дикарбонски киселини се малубројни. Во литературата се среќаваат работи за комплекси на оловен јон со лиганд на килибарна киселина [1] и лиганд на хидроксикилибарна киселина [2].

Систематските испитувања на супституираните дикарбонски киселини, ако се вршат со иста метода и при константни експериментални услови, се од посебно значење поради тоа што даваат увид за релативната стабилност и состав на комплексите како и влијанието на супституентот на стабилноста на комплексите.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Мерењата на истражуваните системи се вршени со поларограф Radiometer PO 4 [3]. Употребена е Radiometer поларографска капилара. Висината на живиниот столб изнесуваше 48 cm, брзината на истекување на живата изнесуваше $m = 2,76 \text{ mg/s}$, а времето на траење на една живина капка $t = 3,29 \text{ s}$.

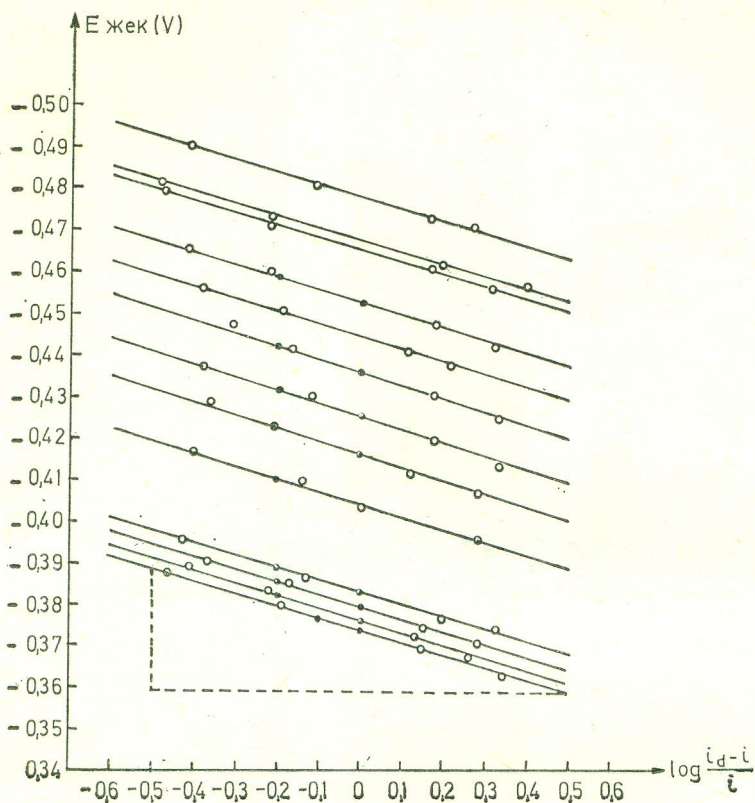
Употребените хемикалии беа хемиски чисти (р. а.). Синтетизираната монохлоркилибарна киселина беше повеќекратно прекристализирана. Концентрацијата на оловото (земено како оловен перхлорат) во сите испитувани системи беше $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Концентрацијата

ТАБЕЛА I

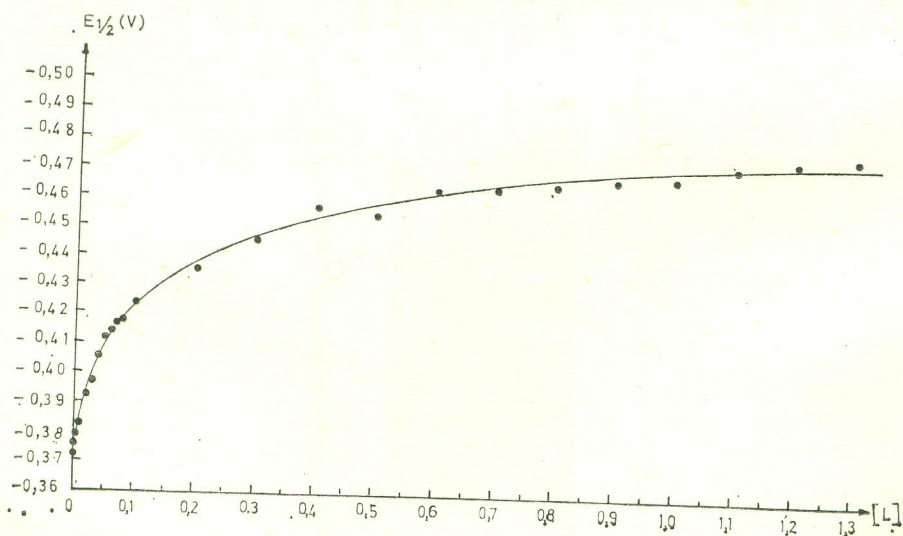
Резерзбилности на процесите во расшвори од олово монохлорсулфиди

$\frac{[L]}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{E_{\text{ЖЕК}}/V}{\text{во однос на ЗКЕ}}$	$i/\mu\text{A}$	$i_d/\mu\text{A}$	$\lg \frac{i_d - i}{i}$	$\frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i_d - i}{i}}$	$\frac{\Delta E}{V}$
0,001	-0,3878	2,22	3,00	-0,4572	0,0300	0,0300
	-0,3803	1,82		-0,1881		
	-0,3702	1,24		0,1520		
	-0,3634	0,94		0,3407		
0,003	-0,3890	2,12	2,92	-0,4125	0,0300	0,0300
	-0,3836	1,82		-0,2186		
	-0,3719	1,24		0,1318		
	-0,3668	1,04		0,2571		
0,005	-0,3903	1,96	2,80	-0,3679	0,0300	0,0300
	-0,3853	1,66		-0,1656		
	-0,3739	1,16		0,1503		
	-0,3702	0,96		0,2825		
0,01	-0,3954	1,88	2,58	-0,4290	0,0298	0,0298
	-0,3878	1,48		-0,1288		
	-0,3777	1,00		0,1986		
	-0,3758	0,82		0,3316		
0,04	-0,4173	1,72	2,40	-0,4030	0,0030	0,0030
	-0,4105	1,40		-0,1461		
	-0,4037	1,00		0,0000		
	-0,3954	0,82		0,2848		
0,08	-0,4290	1,62	2,32	-0,3644	0,0305	0,0305
	-0,4236	1,44		-0,2128		
	-0,4114	1,00		0,1205		
	-0,4055	0,80		0,2787		

0,1	-0,4374 -0,4299 -0,4186 -0,4125	1,58 1,28 0,90 0,72	2,24	-0,3791 -0,1249 0,1728 0,3245	0,0308
0,2	-0,4467 -0,4416 -0,4299 -0,4248	1,40 1,24 0,84 0,66	2,08	-0,3136 -0,1691 0,1691 0,3327	0,0308
0,3	-0,4563 -0,4509 -0,4408 -0,4374	1,30 1,12 0,80 0,70	1,84	-0,3815 -0,1930 0,1139 0,2118	0,0300
0,5	-0,4652 -0,4601 -0,4475 -0,4421	1,16 1,00 0,64 0,52	1,60	-0,4210 -0,2218 0,1860 0,3174	0,0300
0,8	-0,4795 -0,4711 -0,4475 -0,4559	0,96 0,80 0,52 0,42	1,28	-0,4771 -0,2218 0,1648 0,3112	0,0299
1,0	-0,4812 -0,4728 -0,4627 -0,4576	0,84 0,70 0,44 0,32	1,12	-0,4771 -0,2218 0,1890 0,3979	0,0298
1,3	-0,4896 -0,4812 -0,4731 -0,4711	0,64 0,50 0,36 0,31	0,88	-0,4259 -0,1151 0,1597 0,2617	0,0300



Сл. 1. Реверзибилност на процесите во раствори од оловни монохлорсукцинати.
○ — експериментални вредности; — по теоријата на најмали квадрати.



Сл. 2. Зависност на полубрановиот потенцијал од концентрацијата на монохлорсукцинатот ($[L]$) за систем со оловен јон.

на монохлорсукцинатниот јон варираше од 0,001 до 1,3 mol dm⁻³. Јонската сила на растворите е одржувана на константна вредност од 2,0 mol dm⁻³. Сите мерења се вршени на температура од 298 ± 0,1 K. Полубрановиот потенцијал и дифузиската струја за сите системи се одредуваше по методата на пресек на тангенти [4].

Кај поларографски реверзибилни електродни процеси постои линеарна зависност помеѓу потенцијалот на живина електрода што капе E и $\log [(i_d - i)/i]$ каде i_d е дифузиската струја, а i е јачина на струјата за било кој потенцијал на живината електрода што капе. Таа зависност е дадена со равенката на Heyrovsky и Иковиќ,

$$E = E_{1/2} + (0,059 \text{ V}/n) \cdot \log [(i_d - i)/i].$$

Испитувањата покажаа дека процесите на живината електрода што капе се поларографски реверзибилни при што е исполнет условот

$$\frac{\Delta E}{\Delta \log [(i_d - i)/i]} = \frac{0,059 \text{ V}}{n}.$$

Резултатите од систематските мерења од растворите на оловен монохлорсукцинат дадени се во Табела I. Со [L] е обележена концентрацијата на лигандот. Во последната колона даден е наклонот на правите.

На Сл. 1 графички е прикажан односот $\frac{\Delta E}{\Delta \log [(i_d - i)/i]}$. Најверојатната права дефинирана е според методот на најмали квадрати.

Поларографското определување на образувањето на комплекси и определувањето на нивните константи на стабилност засновано е на De Ford-Hume-овата метода [5]. За нејзината примена определувана е промената на полубрановиот потенцијал кај испитуваните системи. Утврдено е дека со наголемувањето на концентрацијата на монохлорсукцинатниот јон полубрановиот потенцијал се негативира.

Во Табела II дадени се експерименталните вредности за $E_{1/2}$ при концентрација на монохлорсукцинатен јон од 0,001 до 1,3 mol dm⁻³, а на Сл. 2 графички е прикажана зависност на $E_{1/2}$ од [L]. Добиените резултати покажуваат дека оловниот јон гради комплекси со монохлорсукцинатниот јон. Прашањето за тоа какви видови на комплекси се градат и кои се нивните сукцесивни константи на стабилност е предмет на понатамошни испитувања.

ТАБЕЛА II

Зависноста на полубрановиот потенцијал $E_{1/2}$
од концентрацијата на монхлорсулфиднајонот
за систем со оловни јони.

$[L]$ mol dm ⁻³	$E_{1/2}/V$ во однос на ЗКЕ
0,001	-0,3705
0,003	-0,3761
0,005	-0,3794
0,01	-0,3837
0,02	-0,3924
0,03	-0,3971
0,04	-0,4055
0,05	-0,4122
0,06	-0,4139
0,07	-0,4169
0,08	-0,4173
0,1	-0,4243
0,2	-0,4354
0,3	-0,4458
0,4	-0,4576
0,5	-0,4543
0,6	-0,4635
0,7	-0,4639
0,8	-0,4660
0,9	-0,4677
1,0	-0,4685
1,1	-0,4728
1,2	-0,4761
1,3	-0,4778

ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. Gaur, M. M. Palgucha, *Talanta* **15**, 583 (1968).
2. Б. Топузовски, Б. Јордановски, Д. Николовска, К. Босиљанова, *Годишен зборник на ПМФ, Мајгмајка, физика и хемија*, **22**, 185 (1972).
3. Б. Топузовски, *Годишен зборник на ПМФ, Мајгмајка, физика и хемија*, **17—18**, 91 (1966/67).
4. J. Filipović, P. Sabiončelo. *Laboratorijski priručnik* **1/2**, Zagreb, 1960.
5. D. De Ford, D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5321 (1951).

S U M M A R Y

POLAROGRAPHIC STUDY OF THE ELECTRODE PROCESSES IN SYSTEMS
OF LEAD IONS AND MONOCHLOROSUCCINIC ACID

K. Stojanova and B. Topuzovski

The reduction of lead in sodium monochlorosuccinate solutions on the dropping mercury electrode has been studied. The reduction is reversible and diffusion-controlled. The increase of the monochlorosuccinate concentration causes a shift towards more negative values of the half-wave potentials and a decrease of the diffusion current. The above results show that complex-ion formation between lead and monochlorosuccinate ions takes place.

HEMISKI FAKULTET,
UNIVERZITET „KIRIL I METODIJ“
SKOPJE

Received September 28, 1977